

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2004/051806



(24.08.2004)

REC'D 21 SEP 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 47 665.2

Anmeldetag: 09. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Vernetzbare Basisschicht für Fixiereinlagen
nach dem Doppelpunktverfahren

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Klostermeyer".

Klostermeyer

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Vernetzbare Basisschicht für Fixiereinlagen nach dem Doppelpunktverfahren

- Die Erfindung betrifft eine vernetzbare Schmelzkleberbeschichtung auf Basis einer Pulvermischung aus einem handelsüblichen, OH – Gruppen terminierten Copolyester auf Basis Terephthalsäure, Isophthalsäure und Butandiol oder Butandiol in Kombination mit kleinen Mengen von bis zu 12Mol%, vorzugsweise von 6 bis 10 Mol%, anderer Diole wie z. B. Hexandiol oder Polyethylenglykol oder PTHF, mit Schmelzpunkten von 100 bis 150 °C und einem pulverisierten freien oder blockiertem Isocyanat, einem wässrigen Epichlorhydrin oder einem flüssigen oder festen Epoxid, zur Herstellung eines Basispunktes als Rückschlagsperre bei der Doppelpunktbeschichtung. Der Oberpunkt besteht aus einem amingeregelten Copolyamid, um eine gute Anbindung an den Unterpunkt zu gewährleisten. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Schmelzklebermasse zum rasterförmigen Beschichten von fixierbaren Einlagestoffen für die Bekleidungsindustrie, speziell Oberbekleidung.
- Um die Probleme hinsichtlich der reduzierten Wasch - und Reinigungsbeständigkeit sowie hinsichtlich der schwächeren Haftung zu lösen, sind verbesserte Schmelzklebermassen, aber auch verbesserte Beschichtungstechnologien entwickelt worden. Duo- oder Doppelpunktbeschichtungen sind z. B. in den Patenten DE-B 22 14 236, DE-B 22 31 723, DE-B 25 36 911 und DE-B 32 30 579 beschrieben.
- Die Beschichtungsträger wurden dadurch verbessert, dass feinere Garne mit feintittrigen Einzelfasern bis hin zum Microfaserbereich sowie Synthetikgarne, beispielsweise Hochbauschacryl- oder Polyestergarne, verwendet werden. Die ursprünglich verwendeten Gewebe sind weitgehend durch Webwirk- und Wirkvliese ersetzt worden, wobei die zuletzt genannten Stoffe eine Kombination aus Vliesen mit Wirkwaren darstellen. Diese neuen Kombinationen führen zu sehr weichen aber auch sehr offenen Konstruktionen, die noch höhere Anforderungen an die Beschichtungsmethoden und Schmelzklebermassen stellen, besonders hinsichtlich Rückschlag und Durchschlag der Schmelzklebermasse.

Kosten und Qualitätsgründe haben dazu geführt, dass die Beschichtungsmenge, die pro m² Einlagenstoff aufgebracht wird, deutlich reduziert wurde. Während früher Auftragsmengen von 10 - 20 g/m² üblich waren, liegen diese heute bei 7 - 12 g/m².

- 5 Trotz dieser kleinen Mengen muss eine ausreichende Haftung und Beständigkeit gewährleistet sein, d. h., dass der Schmelzkleber nicht in die Einlage wegschlagen darf, denn dann steht er zur eigentlichen Verklebung nicht mehr zur Verfügung.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine wirkungsvolle Rückschlagsperre zu finden, die bei verminderter Beschichtungsmenge eine hohe Haftfestigkeit, eine gute Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht und eine gute Wasch- und Reinigungsbeständigkeit aufweist.

- Es sind eine Reihe von Rückschlagsperren bekannt: vernetzende Acrylat- oder
15 Polyurethandispersionen oder pulvergefüllte Pasten auf Basis hochschmelzender säuregeregelter Copolyamide und Polyethylen oder hochviskoser thermoplastischer Polyurethanpulver.

- Alle Systeme haben mehr oder weniger große Nachteile bei der Applikation, der Anbindung
20 an den Oberpunkt oder Beständigkeit gegen Wäsche. Außerdem sind die Dispersionen auf rauen, haarigen Einlagen nicht einsetzbar.

Bei der Beschichtung selbstvernetzender Acrylat- oder Polyurethandispersionen kommt es schon während der Beschichtung zu teilweiser Vernetzung, was zu Schablonenbelag und
25 damit Verstopfung der Schablonenlöcher führt. Aufwendiges Reinigen der Anlage ist notwendig. Zu großen Schwierigkeiten kommt es, wenn produktionsbedingter Stillstand eintritt. Außerdem ist die Anbindung des Oberpunktes an die Basisschicht ein Problem. Die hochviskosen pulvergefüllten Systeme auf Basis von säuregeregeltem Polyamid, Polyethylen und Polyurethan erfüllen nicht die geforderte Rückschlagsicherheit.

In DE 198 08 809 wird beschrieben wie man ein freies Isocyanat gegen Wasser stabilisiert . hier wird das feie Isocyanat in eine inerte Polyethylenmatrix einextrudiert und anschließend wieder fein vermahlen. Darüber ist es gelungen, ein stabiles vernetzbares System für den Basispunkt zu schaffen. Der Nachteil dieses Systems ist die aufwändige und dadurch teure

- 5 Herstellung des wasserstabilen Isocyanats, außerdem behindert die Poyethylenmatrix die Diffusionsgeschwindigkeit , was eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein handelsüblicher Copolyester mit OH-Endgruppen mit einem passivierten trimerisierten Diisocyanat (wie in DE 35 17 333 A1 beschrieben), gemischt und als wässrige Paste im Rotationssiebdruck verarbeitet.

Es ist nun überraschenderweise gelungen, ein sehr reaktives System sowie deren Herstellung gemäß der Patentansprüche mit einer Aktivierungstemperatur im Bereich von ca. 100 bis 130 °C und Wasserbeständigkeit herzustellen. Die erfindungsgemäße vernetzbare

- 15 Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden, zeichnet sich dadurch aus, dass die in der Schmelzklebermasse vorhandenen reaktionsfähigen Komponenten erst in der Schmelze unter Vernetzung reagieren.

Polyisocyanate, insbesondere feste Polyisocyanate werden mit Isocyanaten reaktionsfähigen

- 20 Medien z. B. Diaminen (Hexamethylendiamin) dispergiert, und dadurch oberflächlich gegenüber dem umgebendem Medium stabilisiert. Diese Desaktivierung wird dadurch erreicht, dass die Isocyanatteilchen an der Oberfläche mit, auf den Gesamtgehalt an Isocyanat bezogen, stöchiometrisch untergeordneten Mengen eines Desaktivierungsmittels behandelt wurde. Der passivierte Anteil liegt im Bereich 0,01 bis 10 %, bevorzugt 0,1 bis 5 %.

25

Es können jedoch auch andere Vernetzer wie wässriges Epichlorhydrin oder Epoxide eingesetzt werden. Bei der anschließenden Trocknung im Ofen bei ca. 100 bis 130 °C wird die Vernetzung innerhalb von einigen Sekunden eingeleitet, damit eine vernetzte Rückschlagsperre für den Doppelpunkt erhalten wird. Damit können die üblichen Probleme

- 30 Isocyanat-haltiger Systeme umgangen werden, die zum Beispiel darin bestehen, dass verkappte Isocyanate (Caprolactam oder Oxime als Verkappungsmittel oder durch

Dimerisierung erhalten) zu hohe Aktivierungstemperaturen benötigen, außerdem sollten bei der Fixierung keine Fremdstoffe freierwerden. Das andere Problem war, dass nicht blockierte Isocyanate schon in der Paste mit Wasser abreagieren.

- 5 Es eignen sich feste Isocyanate mit mehr als 2 freien NCO-Gruppen und einem Schmelzbereich von 100 bis 130 °C. (z. B das Vestanat T 1890 der Degussa AG). Der Anteil des Polyisocyanats, bezogen auf den eingesetzten Polyester, liegt im Bereich 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%.

10 Als Vernetzungskomponente eignen sich auch Epoxide mit einem Schmelzbereich von 90 bis 130 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C, einem Molekulargewichtsbereich von 2000 bis 6000, vorzugsweise 2500 bis 3000, und mehr als 2 Epoxidgruppen pro Molekül, als Beispiel sei Bisphenol A erwähnt.

- 15 Überraschenderweise zeigte sich eine besonders gute Anbindung des Unterpunktes an das eingesetzte Oberpunktmaterial. Das amingeregelte Copolyamid, als Oberpunktmaterial, reagierte mit den reaktiven Komponenten der Unterpunktpaste und bildet eine optimale Anbindung an der Grenzschicht der beiden Punkte, die mit normalen, säuregeregelten Polyamiden, nicht möglich ist. Geeignete Produkte für den Basis- und Oberpunkt sind niedrigviskose, niedrigschmelzende Typen. Der Schmelzpunkt sollte zwischen 90 und 150 °C, bevorzugt zwischen 115 und 130 °C betragen mit einer Lösungsviskosität eta rel im Bereich von 1,2 bis 1,7, vorzugsweise 1,25 bis 1,5. Dadurch reagiert die Grenzschicht mit der vernetzerhaltigen Paste und schafft eine sehr beständige Verbindung der beiden Punkte. Die Beschichtungsmengen für den Basispunkt sollten 1,5 bis 5 g/m² betragen, bevorzugt 2 bis 4 g/m², für den Oberpunkt je nach Anwendung 4 bis 8 g/m², besonders 5 bis 7 g/m². Der Basispunkt kann als Paste rasterförmig aufgetragen werden. Dicarbonsäuren mit Kettenlängen von C₆ – C₁₅, Cl, LL und Diaminen (Piperazin, Hexamethylendiamin, MPD, IPD C₉ + C₁₀).

- 30 Der Anteil des Polyesters (bezogen auf Trockensubstanz) in der Basispaste liegt im Bereich 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Als Acrylat und/oder Polyurethandispersionen können alle gängigen Typen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind selbstvernetzende Butylacrylate wie z.B. PLEXTOL BV 411 der Degussa AG. Verhältnis Polyester: Acrylat (PUR) bezogen auf Feststoff 1 : 5 – 1 : 20, bevorzugt 1 : 7 – 1 : 15.

5

Beispiele:

Ein Pulvergemisch aus einem OH- terminierten Copolyester (VESTAMELT 4680-P1) und einem trimerisierten Polyisocyanat der Degussa (VESTAGON T 1890) wurde mit einem Diamin (z. B. Hexamethylendiamin) und einem gängigen Dispergator in Wasser dispergiert und passiviert (Diamin im äquimolaren Unterschuss zu NCO-Gruppen 1 : 50) Eine gängige Acrylatdispersion, z. B. PLEXTOL BV 441 und ein Verdicker z. B. Mirox TX, der Firma Stockhausen, wurden zu einer druckbaren Paste, wie in DE-B 20 07 971, DE-B 22 29 308, DE-B 24 07 505 und DE-B 25 07 504 beschrieben, verarbeitet, und mit einer 10 Rotationssiebdruckanlage mit einer CP 66 Schablone auf ein 25 g Polyestergewirk mit Hochbauschgarn gedruckt. Der Auftrag betrug 3 g/m². Auf den noch nassen Pastenpunkt wurde VESTAMELT X 1027-P816 aufgestreut, der Überschuss abgesaugt und im Trockenofen bei 130 °C getrocknet und angesintert. Der Oberpunkt (VESTAMELT X 1027-P816) hatte eine Auflage von 5 g/m², so dass das Gesamtgewicht 8 g/m² betrug.

15

Rotationssiebdruckanlage mit einer CP 66 Schablone auf ein 25 g Polyestergewirk mit Hochbauschgarn gedruckt. Der Auftrag betrug 3 g/m². Auf den noch nassen Pastenpunkt wurde VESTAMELT X 1027-P816 aufgestreut, der Überschuss abgesaugt und im Trockenofen bei 130 °C getrocknet und angesintert. Der Oberpunkt (VESTAMELT X 1027-P816) hatte eine Auflage von 5 g/m², so dass das Gesamtgewicht 8 g/m² betrug.

20

Pastenrezeptur des Basispunktes:

500 g Wasser

10 g Mirox TX (Polyacrylsäurederivat)

20 g Intrasol 12/18/5 (ethoxierter Fettalkohol)

25 400 g PLEXTOL BV 441

20g VESTAMELT 4680-P1

3 g VESTANAT T 1890

0,15 g Hexamethylendiamin

30

Ergebnis:

Ein 5 cm breiter Streifen dieser Einlage wurde gegen einen silikonisierten Blusenstoff aus einer Baumwoll-Polyestermischung bei einer Fugentemperatur von 127 °C, 10 s und einem Lineardruck von 4 N fixiert, anschließend wurde der Verbund einer 60 °C-Wäsche unterzogen.

5 Primärhaftung: 13 N/5 cm

60 °C-Wäsche: 10 N/5 cm

Rückvernietung: 0,1 N/10 cm

10 **Vergleichsbeispiel 1: (Stand der Technik)**

Auf der gleichen Einlage wurde ein Pastensystem auf Basis eines säuregeregelten Polyamids und einem Polyethylen appliziert und mit dem gleichen Oberpunktmaterial (VESTAMELT X 1027-P518) bestreut, getrocknet und gesintert. Es wurden die gleichen Mengen an Basispunkt und Oberpunkt aufgetragen.

15

Pastenrezeptur:

1500 g Wasser

35 g Mirox TX

40 g Intrasol 12/18/5

20 400 g Schättifix 1820 (ND-Polyethylen)

200 g VESTAMELT 250-P1

Das Schättifix 1820 ist ein Niederdruck-Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 128 – 130 °C und einem MFR-Wert von 20 g/10 min.

25

Ergebnis:

Primärhaftung: 9 N/5 cm

60 °C-Wäsche: 5 N/5 cm

Rückvernietung: 0,9 N/10cm

30

Vergleichsbeispiel 2:

Auf der gleichen Einlage wurde ein Pastensystem auf Basis eines säuregeregelten Polyamids und einer Acrylatdispersion appliziert und mit dem gleichen Oberpunktmaterial (VESTAMELT X 1027-P816) bestreut, getrocknet und gesintert. Es wurden die gleichen

- 5 Mengen an Basispunkt und Oberpunkt aufgetragen.

Pastenrezeptur:

500 g Wasser
10 g Mirox TX
20 g Intrasol 12/18/5
400 g PLEXTOL BF 440

Primärhaftung: 6 N/5 cm

60 °C-Wäsche: 3 N/5 cm

- 15 Rückvernietung: 1,9 N/10cm

Der Vorteil der neuen Technologie ist, dass schon bei den Trockenbedingungen der Unterpunkt vernetzt und noch während des Aufschmelzens der Oberpunkt aufgrund seiner Aminterminierung mit dem Unterpunkt vernetzt und dadurch eine optimale Anbindung erhält.

- 20 Da nach der Beschichtung der Unterpunkt stark im Molekulargewicht aufgebaut ist, kann er nicht mehr in das Gewirk absinken. Bei der anschließenden Fixierung wird das niedrigviskose Polyamid des Oberpunktes gezwungen, gegen den zu fixierenden Oberstoff zu fließen, da er nicht nach unten wegfließen kann, dadurch werden schon mit kleinsten Schmelzklebermengen sehr hohe Haftungen erzielt. Die Trennschicht zwischen Oberpunkt und Basispunkt, die bisher 25 die Schwäche des Systems war, besonders bei Wäsche, kann nicht so stark hydrolytisch angegriffen werden wie bei bisher bekannten Systemen und zeigt deshalb wesentlich höhere Beständigkeiten.

Eingesetzte Produkte:

- 30 VESTAMELT 4680-P1 ist ein Copolyester der Degussa AG auf Terephthalsäure, Isophthalsäure, Butandiol und Polyglykol mit einem Schmelzpunkt von 120 °C.

VESTAMELT X 1027-P816 ist ein ternäres Copolyamid der Degussa AG mit Aminendgruppen 100 – 400 m Val/kg, bevorzugt 250 – 350 m Val/kg, Schmelzpunkt 120 °C.

VESTANAT T 1890/100 ist ein Polyisocyanat mit einer Funktionalität von 3 - 4, der
5 Schmelzpunkt liegt bei 100 – 115 °C. Es ist ein Produkt der Degussa AG.

PLEXTOL BV 411

PLEXTOL BV 411 ist eine wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Acrylpolymeren.

Patentansprüche:

1. Schmelzklebermasse für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden nach dem Doppelpunktverfahren,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass Oberpunkt auf Basis eines amintermierten, vernetzbaren Copolyamids besteht und der Unterpunkt aus einem OH terminierten Polyester besteht und zusätzlich einen Vernetzer und eine Acryl- und oder PUR-Dispersion enthält.

10 2. Schmelzklebermasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Oberpunkt ein amingeregeltes Copolyamid ist.

15 3. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Oberpunkt ein amingeregeltes Copolyamidpulver mit einem Schmelzbereich von 90 bis 150 °C und einer Lösungsviskosität eta rel im Bereich von 1,2 bis 1,7 ist.

20 4. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Unterpunkt ein OH terminierter Copolyester ist.

25 5. Schmelzklebermasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Unterpunkt eine Acrylat- und oder Polyurethandispersion enthält.

30 6. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Vernetzungskomponente aus der Gruppe der Isocyanate stammt und mehr als zwei reaktive Gruppen pro Molekül hat.

7. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Isocyanat einen Schmelzbereich von 100 bis 130 °C aufweist.

- 5 8. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Vernetzungskomponente ein Epoxid mit einem Schmelzbereich von 90 bis
130 °C, einem Molekulargewichtsbereich von 2000 bis 6000 und mehr als zwei
Epoxidgruppen pro Molekül eingesetzt wird

9. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Vernetzungskomponente ein pulverförmiges, freies oder blockiertes Isocyanat ist.

- 15 10. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vernetzungskomponente ein Epichlorhydrin ist.

- 20 11. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der reaktive, OH terminierte Copolyester als Basispunkt für die Doppelpunkt-
technologie als Durchschlagsperre eingesetzt wird.

- 25 12. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Basispunkt aus einem passivierten Isocyanat und einem OH terminierten
Copolyester besteht und als Paste rasterförmig aufgetragen wird.

- 30 13. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vernetzungsreaktion durch Katalysatoren, beschleunigt wird.

14. Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Copolyester auf Basis Terephthalsäure und/oder Isothalsäure und/oder
Adipinsäure und/oder Dodecandisäure sowie Butandiol und/oder Hexandiol und/oder
Polyglycol und/oder PTHF besteht.
- 5
15. Verwendung der Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche zur
Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden.
- 10 16. Einlagestoff für die Bekleidung,
dadurch gekennzeichnet,
dass er mit einer Schmelzklebermasse nach einem der vorherigen Ansprüche versehen ist.

Zusammenfassung:

Einlage mit einem Doppelpunkt für die Beschichtung und/oder Laminierung von Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, dass Oberpunkt auf Basis eines aminterminierten, 5 vernetzbaren Copolyamids besteht und der Unterpunkt aus einem OH terminierten Copolyester und zusätzlich einen Vernetzer und eine Acryl- und oder PUR-Dispersion enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.